МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ
MACHINE BUILDING AND MACHINE SCIENCE

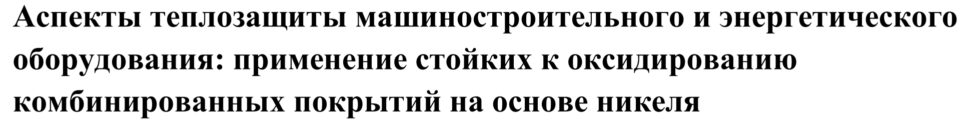


Check for updates

УДК 669.058.7(620.18+620.193)
https://doi.org/10.23947/2687-1653-2023-23-2-140-154

Научная статья





Аспекты теплозащиты машиностроительного и энергетического оборудования: применение стойких к оксидированию комбинированных покрытий на основе никеля

В.Н. Варавка, **О.В. Кудряков**, **В.И. Грищенко**
Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация
✉ varavkavn@gmail.com

Аннотация
Введение. В тех областях энергетического машиностроения, где используется тепловая энергия перегретого пара, важным аспектом обеспечения надежности и безопасности оборудования является теплостойкость используемых материалов. При изготовлении индукционных пароперегревателей оптимальным материалом для паропровода (змеевика) является медь. Однако её предельная стойкость к оксидированию не превышает 400 °С, что существенно ограничивает эффективность работы парогенераторов. Поэтому целью работы было исследование кинетики окисления комбинированного гальванического покрытия системы Mo-Ni-Cr, нанесенного на медные трубчатые образцы и предназначенного для теплозащиты змеевиков парогенераторов.
Материалы и методы. На опытных медных трубчатых образцах было сформировано комбинированное гальваническое покрытие системы Mo-Ni-Cr с общей толщиной 12–35 мкм. Подслой Mo толщиной около 1,5 мкм на поверхности медной трубки был сформирован для предотвращения диффузии Cu в Ni-покрытие. Слой хрома толщиной 1,5 мкм на поверхности покрытия выполнял роль индикатора процесса окисления. Сравнительный анализ процессов окисления поверхности меди и комбинированного покрытия системы Mo-Ni-Cr на медной подложке выполнен с использованием методик оптической и электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, а также прецизионного определения параметров роста оксидных пленок.
Результаты исследования. Экспериментально определены интервалы термической устойчивости медной подложки и никелевого покрытия. Полученные экспериментальные зависимости характеризуют параболический закон окисления меди с образованием однофазной диффузионной зоны CuO при температурах выше 350 °С и никеля при температурах выше 750 °С, когда начинается переход монооксида NiO и в оксид Ni_2O_3. Рост оксидных пленок по квадратичным законам приводит к быстрому увеличению толщины пленок, накоплению в них напряжений, растрескиванию и скалыванию.
Обсуждение и заключение. Показано, что гальваническое покрытие Mo-Ni-Cr устойчиво к нагреву при длительной эксплуатации вплоть до температур 750–800 °С. Описаны функциональные роли Mo и Cr в архитектуре покрытия. Работа акцентирована на прикладном аспекте использования исследуемого покрытия для повышения термической устойчивости змеевика-паропровода промышленных индукционных пароперегревателей малой и средней мощности.

Ключевые слова: парогенераторы, теплостойкость, окислительный процесс, гальванические покрытия, микроструктура, электронная микроскопия, гравиметрический анализ

Благодарности: авторы выражают благодарность редакции журнала и рецензентам за внимательное отношение к статье.

Для цитирования. Варавка В.Н., Кудряков О.В., Грищенко В.И. Аспекты теплозащиты машиностроительного и энергетического оборудования: применение стойких к оксидированию комбинированных покрытий на основе никеля. *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don).* 2023;23(2):140–154. https://doi.org/10.23947/2687-1653-2023-23-2-140-154

Original article

Aspects of Thermal Protection of Machine-Building and Power Equipment: Application of Oxidation-Resistant Combined Nickel-Based Coatings

Valeriy N. Varavka , **Oleg V. Kudryakov** , **Vyacheslav I. Grishchenko**
Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation
✉ varavkavn@gmail.com

Abstract
Introduction. In the areas of power engineering where the thermal energy of superheated steam is used, an important aspect of providing the reliability and safety of equipment is the heat resistance of the materials employed. In the manufacture of induction superheaters, the optimal material for the steam pipe (coil) is copper. However, its ultimate resistance to oxidation does not exceed 400 °C, which significantly limits the efficiency of steam generators. Therefore, the objective of the work was to study the kinetics of oxidation of the combined galvanic coating of the Mo-Ni-Cr system applied to copper tubular samples and intended for thermal protection of steam generator coils.
Materials and Methods. A combined electroplating of the Mo-Ni-Cr system with a total thickness of 12–35 µm was formed on the experimental copper tubular samples. A Mo sublayer with a thickness of about 1.5 µm on the surface of the copper tube was formed to prevent the diffusion of Cu into the Ni coating. A 1.5 µm thick chromium layer on the coating surface acted as an indicator of the oxidation process. A comparative analysis of the oxidation processes of the copper surface and the combined coating of the Mo-Ni-Cr system on a copper substrate was carried out using the methods of optical and electron microscopy, energy dispersive analysis, and precision determination of the growth parameters of oxide films.
Results. The intervals of thermal stability of the copper substrate and nickel coating were experimentally determined. The obtained experimental dependences characterized the parabolic law of copper oxidation with the formation of a single-phase diffusion zone of CuO at temperatures above 350 °C, and nickel at temperatures above 750 °C, when the transition of NiO monoxide into oxide Ni_2O_3 began. The growth of oxide films according to quadratic laws provided a rapid increase in the thickness of the films, the accumulation of stresses in them, cracking, and chipping.
Discussion and Conclusion. It is shown that the Mo-Ni-Cr electroplating is resistant to heating during long-term operation up to temperatures of 750–800 °C. The functional roles of Mo and Cr in the coating architecture were described. The work focused on the applied aspect of using the coating under study to increase the thermal stability of the steam pipelines of industrial induction superheaters with low and medium power.

Keywords*:* superheaters, heat resistance, oxidation process, electroplating, microstructure, electron microscopy, gravimetric analysis.

Acknowledgements: the authors would like to thank the editorial board of the journal and the reviewers for their attentive attitude to the article.

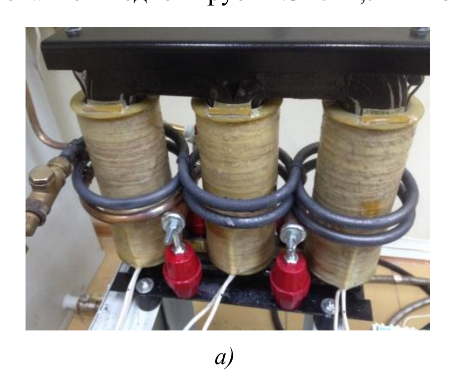
For citation. Varavka VN, Kudryakov OV, Grishchenko VI. Aspects of Thermal Protection of Machine-Building and Power Equipment: Application of Oxidation-Resistant Combined Nickel-Based Coatings. *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don).* 2023;23(2):140–154. https://doi.org/10.23947/2687-1653-2023-23-2-140-154

Введение. Электрохимическое осаждение металлов широко распространено в промышленности, являясь основой гальванотехники. К одной из особенностей развития этой отрасли науки принято относить то, что её развитие проходило «почти исключительно эмпирически» [1], отталкиваясь в первую очередь от потребностей различных отраслей индустрии. Несмотря на то, что в настоящее время теоретические основы электрохимии проработаны достаточно глубоко [2–6], прикладной аспект здесь по-прежнему имеет приоритетное значение и определяет большинство решаемых научных задач, связанных, в основном, с особыми условиями использования гальванических покрытий. В таких особых условиях эксплуатируются, например, пароперегреватели, работа которых связана со значительным изменением состава и температуры пара по длине змеевика-паропровода [7]. В зависимости от мощности парогенератора температура змеевика по его длине может изменяться от 150 до 650 °C, а для суперсверхкритических параметров пара в особо мощных современных паровых турбинах и выше [8–10]. Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения гальванических покрытий для защиты паропровода индукционного пароперегревателя от оксидирования при высоких температурах. Интерес к теплозащитным покрытиям вызван тем, что в отношении бытовых и малой мощности промышленных парогенераторов по совокупности физико-технологических свойств (электропроводность, теплопроводность, способность к пластической деформации, обрабатываемость резанием и т.д.) медь является на данный момент незаменимым конструкционным материалом для

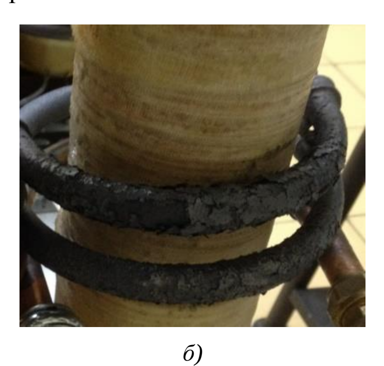
изготовления змеевиков. Однако окислительная способность меди тоже высока и её сопротивление оксидированию не превышает 400 °С. Исходя из условий работы рассматриваемых пароперегревателей, это обстоятельство ставит задачу применения покрытий, у которых уровень стойкости к окислению находится выше теплового барьера 600 °С.

Материалы и методы. Учитывая сложную конфигурацию змеевика, наличие большой протяженности криволинейных поверхностей и его немалые габаритные размеры, в качестве наиболее технологичного способа нанесения теплозащитного покрытия было выбрано электрохимическое осаждение.

Для выбора состава такого покрытия необходимы точные данные о режимах его эксплуатации. С этой целью был проведен тепловизионный анализ термических условий работы экспериментального индукционного трехкатушечного 6-ти виткового парогенератора мощностью 10 кВт (рис. 1) [11]. Паропровод был выполнен из профилированной медной трубки ∅25×1,5 мм из технической меди марки М2 по ГОСТ 617–2006.



а)



б)

Рис. 1. Экспериментальный индукционный пароперегреватель с медным паропроводом:
а — общий вид; *б* — наиболее сильно окисленные участки паропровода (змеевика) на выходе пара

Количественный термический анализ условий эксплуатации паропровода, включая форсированные режимы работы, был выполнен с помощью бесконтактного тепловизора модели Fluke Ti401 PRO (производство Fluke Corp., USA) [12] с основными техническими характеристиками:

– инфракрасный спектральный диапазон: от 7,5 до 14 мкм (длинноволновый);
– тепловая чувствительность: ≤0,075 °С при температуре объекта 30 °С (75 мК);
– погрешность: ±2 °С (при низких температурах) или 2 %;
– степень защиты: по ГОСТ 14254-96 (МЭК 60529): IP54.

Теплоёмкость водяного пара (c_p = 33,6 Дж/(моль·К) при нормальных условиях) примерно вдвое ниже теплоёмкости воды (c_p = 75,3 Дж/моль·К), что существенно меняет условия теплоотвода в змеевике и способствует интенсификации окисления поверхности паропровода, поэтому по его длине наблюдается значительная неоднородность степени окисленности (рис. 1 *б*). Результаты термического анализа (рис. 2) показали, что максимальные температуры нагрева фиксируются на выходном полувитке змеевика (рис. 1 *б*). Интервал их значений составил 530–540 °С с абсолютным максимумом при 541,38 °С. Средние значения температуры большинства перегретых (окисленных) полувитков находились на уровне 420–460 °С.

Исходя из полученных результатов, в дальнейших исследованиях по получению теплостойких покрытий для защиты от оксидирования поверхности змеевика необходимо ориентироваться на предельную температурную нагрузку 600 °С. В связи с этим целесообразно использование покрытий на основе никеля. Ni составляет основу большинства современных жаропрочных суперсплавов, используемых в теплоэнергетике [13–15], а технология нанесения гальванического Ni достаточно хорошо отработана [15–18].

При нанесении экспериментальных гальванических покрытий на образцы медных трубок технической меди М2 были использованы стандартные режимы осаждения и составы электролитов, содержащих Ni и Cr, рекомендуемые ГОСТ 9.305 и 9.306. При эксплуатации парогенератора покрытие практически не подвергается механическому воздействию, поэтому при работе оно не должно демонстрировать выдающиеся механические свойства. В то же время, при нанесении на криволинейную выпуклую поверхность в покрытии формируются внутренние растягивающие напряжения. По мере увеличения количества рабочих теплосмен их уровень возрастает. В связи с этим толщина исследуемого покрытия на паропроводе не должна быть слишком большой. Она принималась средней из рекомендуемых в литературе интервалов значений для никелевых гальванических покрытий, выполняющих защитно-декоративные функции, и составляла ориентировочный уровень 20 мкм.

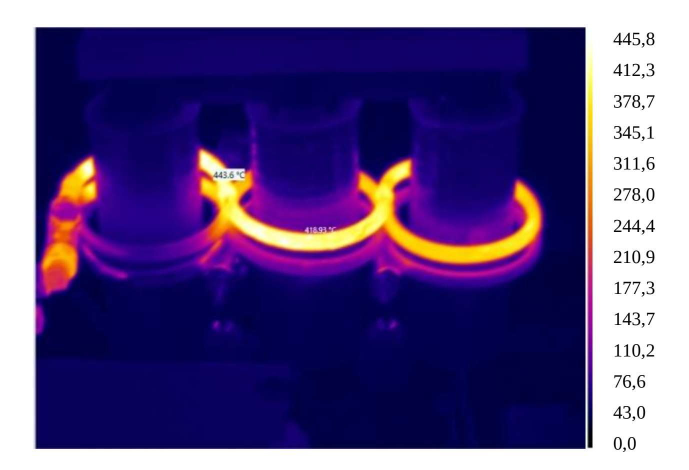


Рис. 2. ИК-изображение общего вида тепловых полей работающего пароперегревателя (окно программы «Fluke Connect», расположение змеевика аналогично изображенному на рис. 1 *а* (все значения — в градусах Цельсия)

Для изучения микроструктуры покрытий и топографии их поверхности использовался двулучевой (электронный/ионный) сканирующий электронный микроскоп ZEISS CrossBeam 340 (SEM), позволяющий с помощью ионного пучка (FIB) проводить травление и выполнять кросс-секции (сечения заданной конфигурации) образцов непосредственно в вакуумной камере микроскопа с высокой точностью позиционирования. Элементный состав исследуемых поверхностей контролировался с помощью энергодисперсионного рентгеновского детектора (EDAX) модели X-Max 50N (Oxford Instruments), встроенного в электронный микроскоп.

Исследование кинетики оксидирования покрытий было выполнено путем измерения массового показателя высокотемпературной газовой коррозии (прирост массы образца в результате нагрева и окисления). Для определения степени окисления медных образцов как с покрытием, так и без покрытий, все образцы взвешивались до и после опытов на разных этапах взаимодействия. Гравиметрические исследования проводились на аналитических весах марки «ВЛР-20» с точностью взвешивания 10^{-5} г.

Результаты исследования

1. Качественный анализ кинетики окисления. Особенности химического взаимодействия никеля с кислородом проявляются в том, что Ni образует две модификации монооксида: α-NiO с гексагональной решеткой (ниже 252 °С) и β-NiO с гранецентрированной кубической решеткой. Переход происходит при непрерывном нагреве в интервале 250–300 °С. Экспериментально было установлено, что при нагреве до 630 °С протекает диффузионный процесс через тонкую пленку монооксида NiO, выше 640 °С устанавливается химический процесс образования NiO, который при нагреве выше температур 800 °С может приводить к формированию оксида Ni_2O_3 [19].

Прикладной аспект использования теплостойкого никелевого покрытия на медной подложке осложняется двумя обстоятельствами: неограниченной растворимостью компонентов системы Cu-Ni (рис. 3) и возможностью эффекта взаимодиффузии Киркендалла [21, 22] на границе «Ni-покрытие — Cu-подложка». Эти явления, ввиду растворения меди в покрытии, работают в направлении снижении стойкости покрытия к оксидированию.

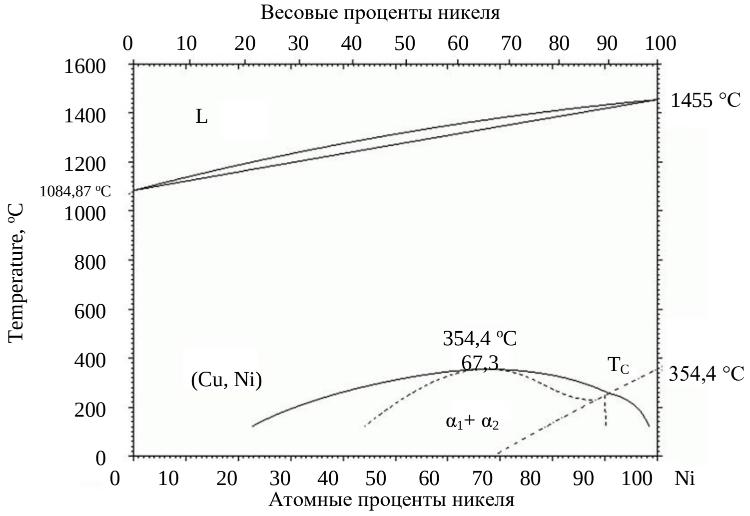
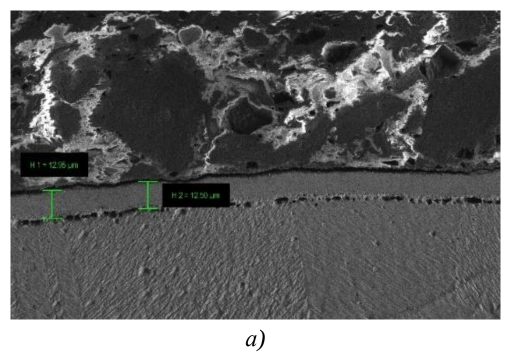
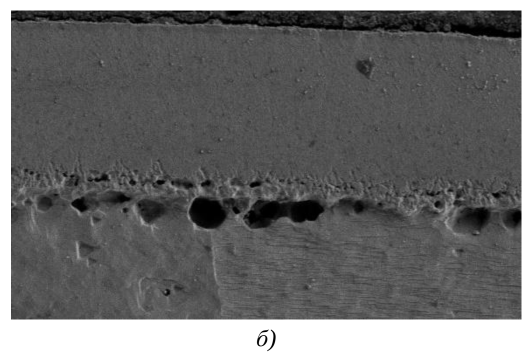


Рис. 3. Диаграмма фазовых состояний системы «медь-никель» [20]

С целью исключения негативного влияния указанных обстоятельств на устойчивость покрытия к оксидированию на опытных медных трубчатых образцах было сформировано комбинированное гальваническое покрытие системы Mo-Ni-Cr (рис. 4). Подслой Mo толщиной около 1,5 мкм на поверхности медной трубки (рис. 4 *б*) был сформирован для предотвращения диффузии Cu в Ni-покрытие при длительной эксплуатации паропровода ввиду практически нерастворимой системы компонентов Cu-Mo и ограниченной растворимости Ni-Mo [20]. Слой хрома толщиной 1,5 мкм на поверхности покрытия (рис. 4 *б*) выполнял роль индикатора процесса окисления (подробнее об этом см. далее). Общая толщина покрытия на экспериментальных образцах с покрытиями составляла 12–35 мкм. Элементное распределение в поперечном сечении исходного покрытия Mo-Ni-Cr (до начала эксперимента с нагревом образцов) представлено на рис. 5.



а)



б)

Рис. 4. Исходное покрытие Mo-Ni-C в поперечном сечении, SEM: *а* — покрытие с маркерами толщины; *б* — однородная микроструктура покрытия и водородная пористость на границе с подложкой

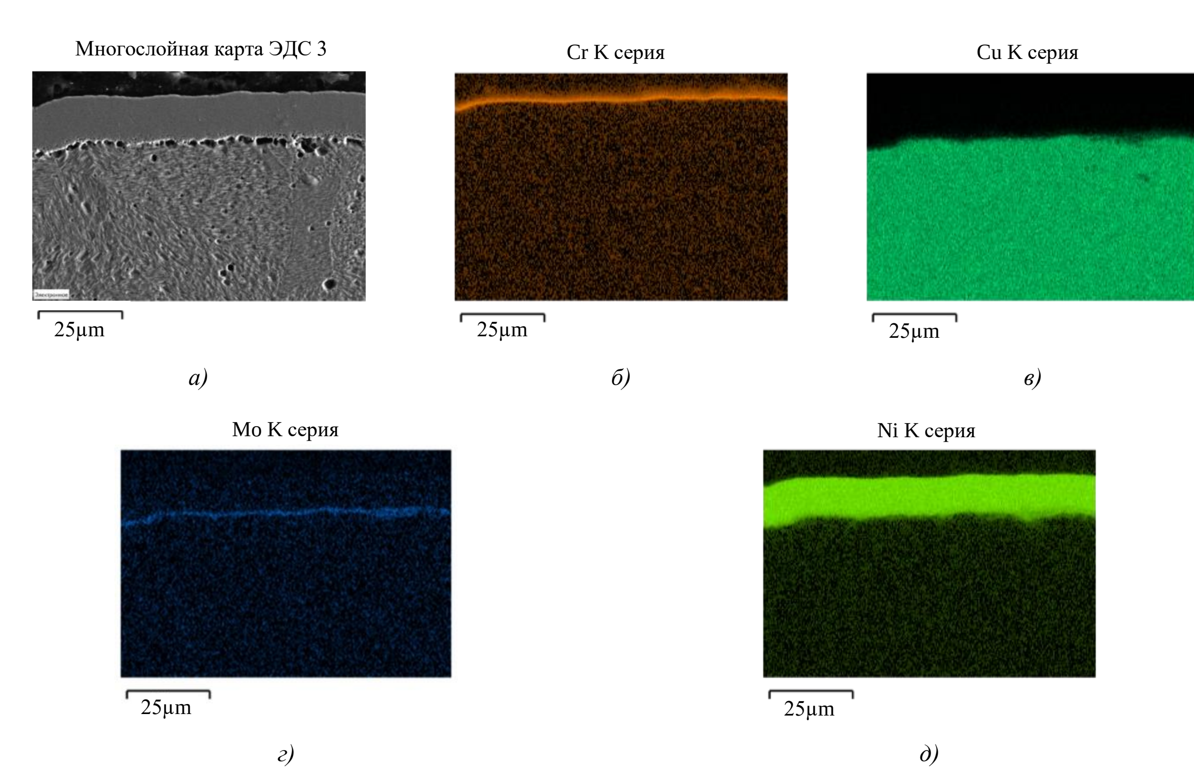


Рис. 5. Цветовые карты распределения химических элементов по глубине покрытия Mo-Ni-Cr, EDAX:
а — общий вид покрытия в поперечном сечении (SEM);
б–*д* — распределение элементов на снимке общего вида Cr (б), Cu (в), Mo (г), Ni (д)

Для экспериментального изучения кинетики окисления в условиях, максимально приближенных к условиям эксплуатации паропровода, образцы для исследования были изготовлены из медных трубок с соответствующими толщиной стенки и диаметром (рис. 6).

После нанесения покрытия по технологии, включающей элементы термической обработки [11], покрытие приобретает зеленоватый оттенок, характерный для монооксида никеля NiO. При эксплуатации паропровода покрытие наносится только на наружную (выпуклую) поверхность образцов. Однако для корректного определения прироста массы покрытия на экспериментальные образцы покрытие наносилось с обеих сторон.

Одновременный нагрев образцов из чистой меди и образцов с покрытием проводился при фиксированной температуре в интервале 350–1000 °C в печи SNOL 6,7/1300 (2,4 kW) в воздушной атмосфере. Выдержка при

заданной температуре составляла 30 мин. Для статистической картины эксперимента нагрев при каждой заданной температуре осуществлялся для 5–7 образцов при их раздельной загрузке в печь. Избирательные результаты эксперимента визуализированы на рис. 7.

Из полученных экспериментальных данных следует, что в условиях проведенного нагрева медь относительно теплостойка до температуры 300–350 °С. При этих температурах на медной поверхности, независимо от её кривизны, формируется плотная тонкая оксидная пленка коричневого цвета (рис. 7).

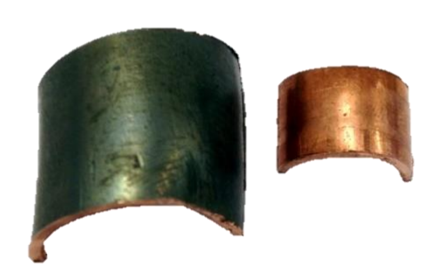


Рис. 6. Образцы для изучения кинетики окисления; показаны внешние поверхности эталонных образцов чистой меди (справа) и меди с покрытием Mo-Ni-Cr (слева), подготовленные для проведения экспериментов

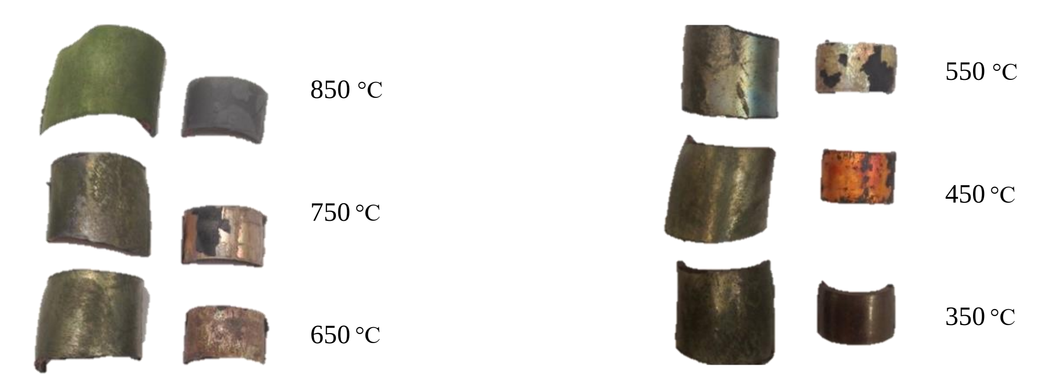


Рис. 7. Сравнение наружной поверхности образцов после нагрева до указанных температур: слева — образцы с покрытием, справа — образцы из чистой меди

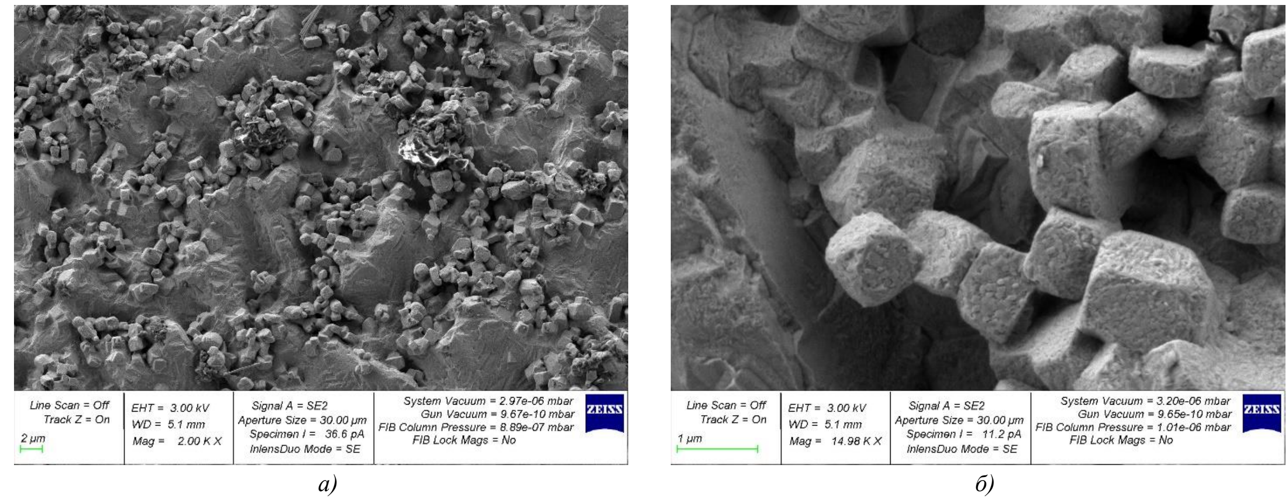
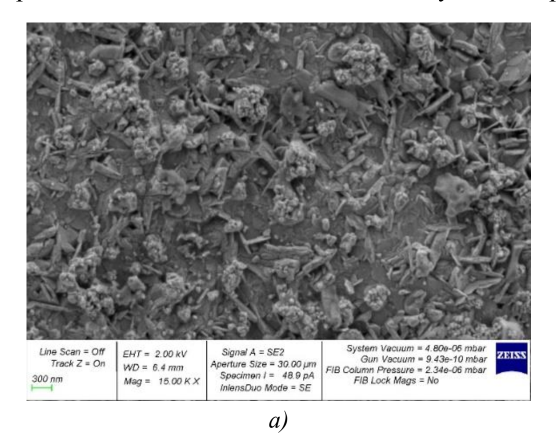


Рис. 8. Медная поверхность образца, оксидированного при температуре 650 °С, SEM: *а* — расположение кристаллов CuO на поверхности меди; *б* — морфология кристаллитов CuO

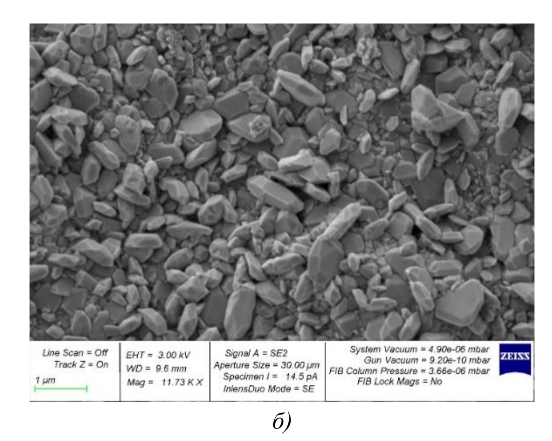
В соответствии с литературными данными [23, 24], она, по-видимому, является двухслойной: на поверхности образца расположен тонкий подслой Cu_2O, а снаружи находится слой CuO. В силу малой толщины последнего, внутренние напряжения в пленке невелики. Она имеет хорошую адгезию с подложкой, низкую шероховатость, не разрыхляется и не скалывается с поверхности. При повышении температуры нагрева ускоряется рост внешнего оксидного слоя CuO. Уже при температуре 450 °С он становится весьма рыхлым и осыпается с поверхности (рис. 1 *б*). При этом под ним обнаруживается подслой Cu_2O характерного красноватого оттенка (рис. 7). В процессе дальнейшего нагрева шелушение и осыпание слоя оксида CuO прогрессирует — он

практически не держится на поверхности вплоть до температур 650–700 °С. Это, по-видимому, обусловлено характером кристаллизации монооксида меди: его кристаллиты имеют строгую огранку, близкую к кубической (рис. 8 *б*), слабое сопряжение друг с другом и, главное, высокую неоднородность мест зарождения (рис. 8 *а*). Начиная от температуры нагрева ≈750 °С, оксидная пленка меди уплотняется, прочность её сцепления с поверхностью повышается. На вогнутой поверхности образцов за счет сжимающих конфигурационных напряжений пленка CuO держится достаточно прочно или может отслаиваться целиком со всей поверхности образца не рассыпаясь. При температурах 800–900 °С оксидная пленка CuO ведет себя аналогично и на внешней (выпуклой) поверхности образцов.

Поверхность образцов с покрытием Mo-Ni-Cr практически не меняется вплоть до температуры нагрева 750 °С. При дальнейшем нагреве выше 800 °С покрытие сначала покрывается пленкой оксида Cr_2O_3, имеющим характерный ярко-зеленый цвет (рис. 7). Затем, при температурах нагрева выше 900 °С, окисляются и более глубокие слои покрытия. Амфотерный оксид хрома Cr_2O_3 (рис. 9 *б*) по своей морфологии и характеру кристаллизации принципиально отличается от монооксида меди CuO (рис. 8). Кристаллы оксида Cr_2O_3 имеют характерную форму многогранника с преобладанием кристаллитов призматической формы. Благодаря большому разбросу кристаллитов по размерам, они, в отличие от монооксида меди, формируют на поверхности слой с высокой плотностью укладки кристаллитов.



а)



б)

Рис. 9. Поверхность образцов с покрытием Mo-Ni-Cr, SEM:
а — после нагрева до температуры 650 °С; *б* — после нагрева до температуры 850 °С

Если до начала окисления слоя хрома (ниже 800 °С) поверхность покрытия имеет весьма слабовыраженный характер кристалличности (рис. 9 *а*), то появление оксида Cr_2O_3 придает поверхности хрестоматийный поликристаллический вид (рис. 9 *б*). В целом по сечению никелевое покрытие свой состав и строение не меняет вплоть до температуры 850 °С (рис. 10). Химический состав поверхности покрытия при этой температуре свидетельствует о начальной степени окисления слоя хрома. Наличие тонкого слоя окиси хрома на поверхности подтверждается данными энергодисперсионного анализа (EDAX) как по глубине покрытия, так и по поверхности. Из рис. 11 видно, что кислород сосредоточен в значительно более узком поверхностном слое (~1 мкм), чем слой хрома (~3 мкм), что характеризует начальную стадию окисления.

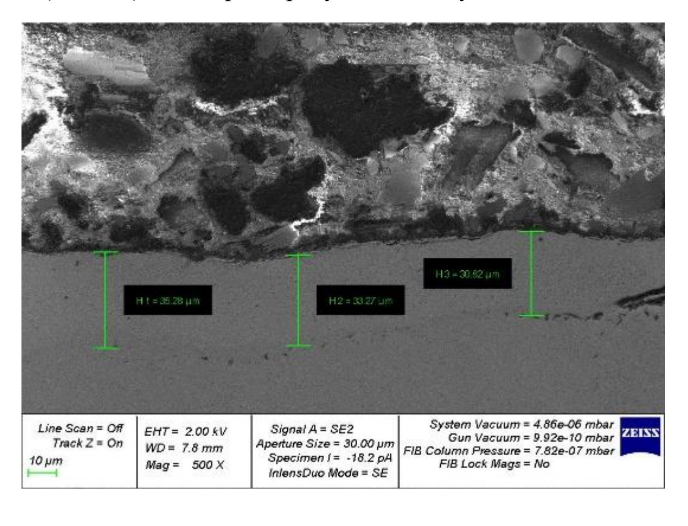


Рис. 10. Толщина и структура покрытия Mo-Ni-Cr в поперечном сечении после нагрева до 850 °С, SEM

В целях сокращения объема статьи данные EDAX приводятся не полностью. Его результаты свидетельствуют о том, что количество кислорода на поверхности возрастает с 30 до 50 ат. % за счет аналогичного снижения концентрации хрома, что указывает на окисление именно хрома (т.к. концентрация Ni при нагреве от 650 °C до 850 °C не меняется, а присутствие Ni в результатах детектирования обусловлено проникновением рентгеновского излучения при EDAX-анализе сквозь тонкий слой хрома в никелевую основу покрытия). Состав оксидов соответствует соединению Cr_2O_3.

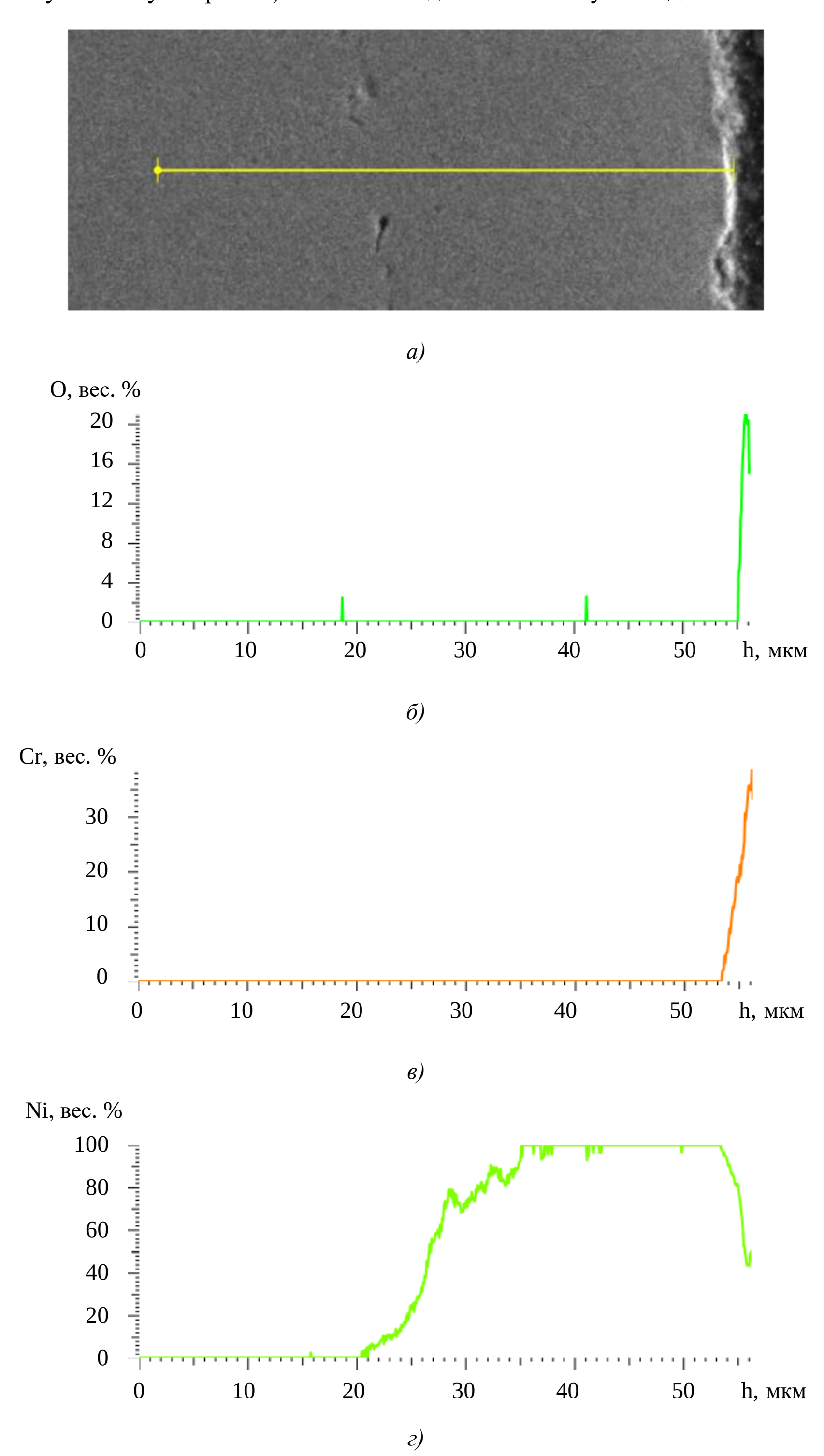
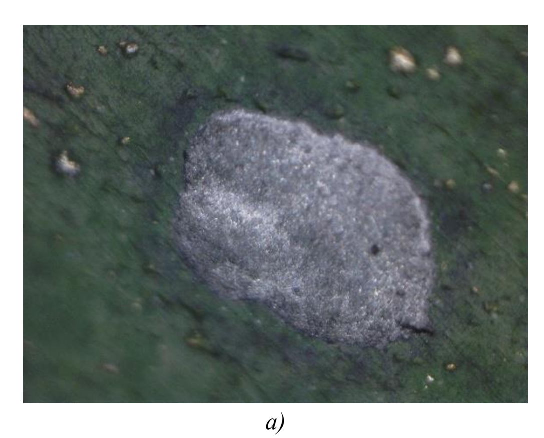
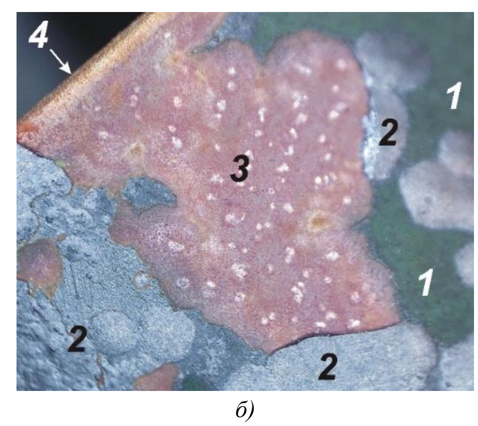


Рис. 11. Распределение основных химических элементов в покрытии Mo-Ni-Cr по глубине h после нагрева до 850 °C, EDAX: *а* — покрытие в сечении, показано направление сканирования (SEM); *б–г* — содержание элементов по направлению сканирования: *б* — кислорода; *в* — хрома; *г* — никеля

Все стадии процесса окисления покрытия представлены на рис. 12. При температуре выше 800 °C поверхность покрытия начинает окисляться, на что указывает изменение его цвета — покрытие приобретает цвет «кенсингтонской зелени».





а) б)

Рис. 12. Последовательные стадии окисления никелевого покрытия, оптическая микроскопия, ×100:
а — начальная стадия: прорастание оксида никеля (темно-серые выделения) на поверхность оксида хрома (зеленое поле) при 850 °C; *б* — заключительная стадия: собирательная фазовая картина в области скола покрытия при 1000 °C, где: 1 — оксид хрома Cr_2O_3; 2 — оксид никеля Ni_2O_3; 3 — поверхность меди (скол покрытия); 4 — край образца

Этот цвет соответствует оксиду хрома Cr_2O_3. Уже при температуре 850 °C на поверхности покрытия можно встретить редкие единичные образования оксида никеля Ni_2O_3 (на рис. 12 *а* серого цвета), которые при дальнейшем нагреве постепенно увеличивают свою площадь, занимаемую на поверхности. По мере их роста, который преимущественно распространяется тангенциально поверхности, под действием внутренних напряжений оксидная пленка Ni_2O_3 трескается и затем скалывается, обнажая поверхность подложки — чистой меди красноватого оттенка (рис. 12 *б*).

Таким образом, основным результатом этой части исследований следует считать экспериментально установленные температурные интервалы допустимого применения материалов для изготовления паропровода парогенератора. Так, медный паропровод без покрытий работоспособен до температуры 300 °C и может быть использован только для генерации влажного (не перегретого) пара. Начиная с температуры ~400 °C и до ~700 °C формирующаяся оксидная пленка CuO очень рыхлая и легко осыпается с поверхности меди. При более высоких температурах пленка уплотняется, становится толще и адгезия её к медной подложке возрастает. Однако она по-прежнему склонна к скалыванию в процессе теплосмен. Её наличие на поверхности паропровода существенно замедляет теплоотвод, а продолжающиеся при нагреве химические реакции высокотемпературной газовой коррозии работают в направлении уменьшения толщины трубопровода. Ввиду неоднородности протекающих процессов эксплуатация паропровода в таких условиях становится непредсказуемой с точки зрения аварийных ситуаций. Использование комбинированного гальванического покрытия системы Mo-Ni-Cr повышает работоспособность паропровода до температуры 750–800 °C. При достижении температуры ~850 °C покрытие начинает окисляться наравне с медью. При 950 °C и выше окисленное покрытие проявляет склонность к скалыванию и его эксплуатация подвержена тем же рискам, что и медный трубопровод. Отличительной особенностью исследованного покрытия является самотестирование: если в процессе эксплуатации температура нагрева превышает 800 °C, то поверхностный слой хрома окрашивает покрытие в ярко-зеленый цвет и сигнализирует об опасности перегрева. Индикаторный слой гальванического хрома после окисления может быть легко восстановлен и эксплуатация паропровода после этого продолжится.

Количественный анализ кинетики окисления

В рамках выполненных исследований был проведен также количественный анализ кинетики оксидирования образцов из чистой меди и образцов с покрытием Mo-Ni-Cr. В качестве измеряемого параметра использован наблюдавшийся в процессе нагрева удельный прирост массы $M=\Delta m/S$, где Δm — увеличение массы образца, г; S — площадь окисленной поверхности образца, см^2. В ходе нагрева трубчатых образцов из чистой меди и образцов с покрытием, проведенного по описанной выше методике качественного анализа, были получены экспериментальные данные значений M, представленные в таблицах 1 и 2.

В таблицах приведены интервалы разброса полученных данных для фиксированных значений температур нагрева (таблица 1) или времени выдержки в печи (таблица 2), а также среднее значение M из каждого интервала.

Статистическая обработка данных, приведенных в таблицах 1 и 2, выполненная с помощью пакета прикладных программ MathCAD, включавших процедуры интерполяции, позволила получить кинетические зависимости, показанные на рис. 13 и 14. Прямолинейные графики полученных зависимостей,

представленные на рис. 13 *б* в «аррениусовых координатах» (*–ln M – 1000/T*), характеризуют параболический закон окисления меди при температурах выше 350 °C и никеля при температурах выше 750 °C [19, 25–27].

Таблица 1

Экспериментальные данные удельного прироста массы образцов
при печном нагреве в воздушной атмосфере в течение 30 мин

№ эксперимента п/п	Температура в печи, °C	Удельный прирост массы *M*, 10^{-5} г/см²	
		Медная трубка без покрытия	Медная трубка с Ni-покрытием*
1	350	1,35 ± 0,31	–
2	450	6,23 ± 1,37	–
3	550	24,73 ± 3,60	–
4	650	58,51 ± 9,02	1,52 ± 0,24
5	750	138,88 ± 17,85	4,25 ± 0,58
6	850	241,03 ± 25,25	13,12 ± 1,08
7	1000	564,70 ± 49,76	35,71 ± 2,78

* за критерий отсутствия окисления (прочерк в таблице) принимался минимальный, измеряемый на используемых аналитических весах, прирост массы, равный 10^{-5} г

Таблица 2

Экспериментальные данные удельного прироста массы образцов
при различном времени выдержки в воздушной атмосфере печи

№ экспери-мента п/п	Время выдержки в печи, мин	Удельный прирост массы *M*, 10^{-5} г/см²	
		Медная трубка без покрытия при 600 °C	Медная трубка с Ni-покрытием при 800 °C
1	5	13,68 ± 2,02	3,03 ± 0,41
2	15	29,43 ± 4,15	5,93 ± 0,54
3	30	35,76 ± 4,84	7,11 ± 0,67

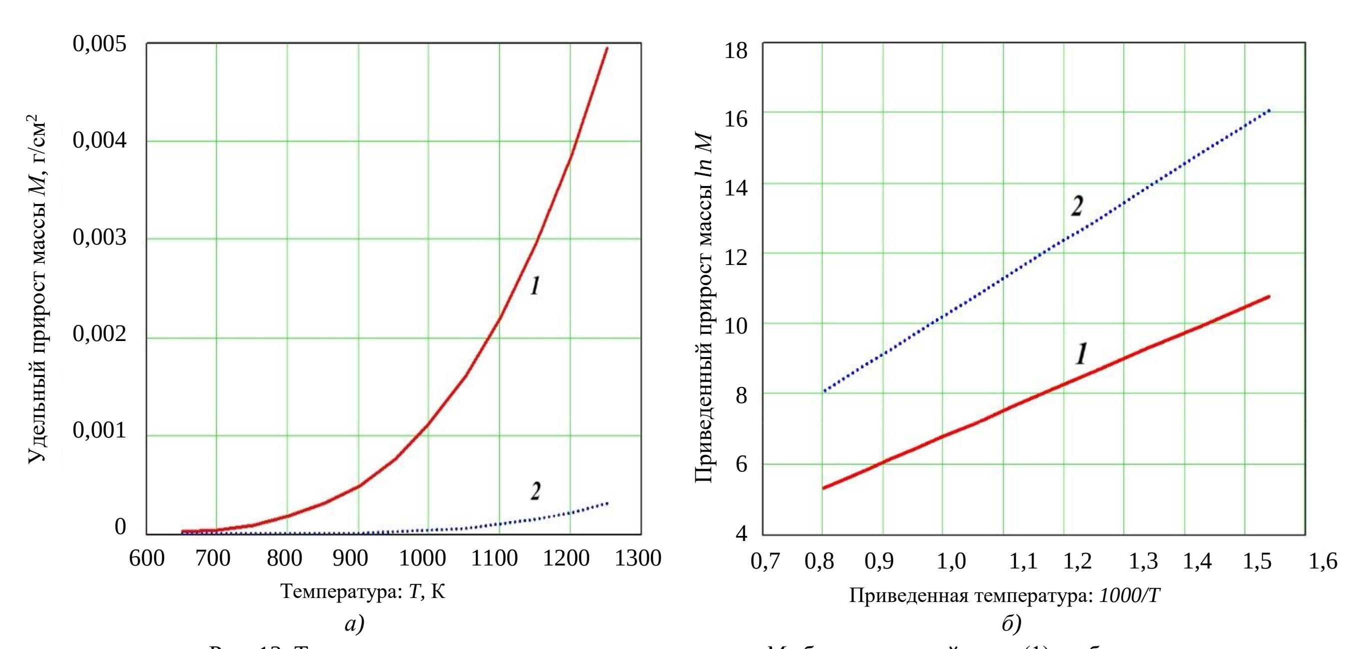


Рис. 13. Температурные зависимости прироста массы *M* образцов чистой меди (1) и образцов с покрытием Mo-Ni-Cr (2): *а* — в абсолютных единицах; *б* — в относительной координатной системе

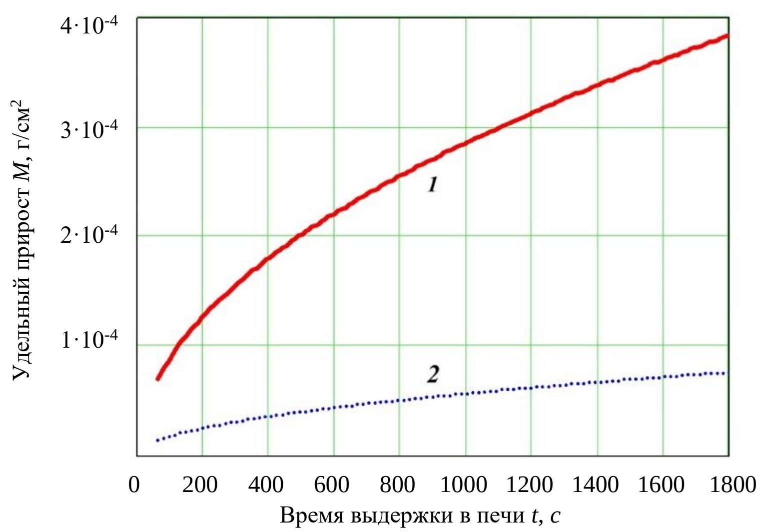


Рис. 14. Кинетика изменения во времени прироста массы *M* образцов чистой меди:
1 — при 600 °С; 2 — образцов с покрытием Mo-Ni-Cr при 800 °С

Рост оксидных пленок по квадратичным законам происходит с образованием однофазных диффузионных зон, в рассматриваемом случае состоящих из оксидов CuO и NiO соответственно. Он приводит к быстрому увеличению толщины пленок, накоплению в них напряжений, растрескиванию и скалыванию. Дополнительный вклад в ускорение этого процесса вносит криволинейная наружная поверхность медной трубки [28, 29].

Обсуждение и заключение

1. Выполненный комплекс исследований показал, что гальваническое комбинированное покрытие системы Mo-Ni-Cr является достаточно эффективной защитой медного паропровода от окисления. Покрытие способно обеспечить длительную работоспособность парогенератора вплоть до температур нагрева 750–800 °С.

2. Длительная теплостойкость покрытия обеспечивается внутренним слоем Ni с рекомендуемой толщиной 20–30 мкм. Исследование кинетики оксидирования покрытия, выполненное методами оптической и электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, а также с использованием методик прецизионного определения параметров роста оксидных пленок, показало, что никелевое покрытие индифферентно к нагреву вплоть до температур 600–650 °С. В интервале температур 700–900 °С окисление покрытия происходит с образованием монооксида NiO по параболическому закону. При более высоких температурах окисление прогрессирует за счет формирования пленки оксида Ni_2O_3, что достаточно быстро приводит к её росту, растрескиванию и скалыванию.

3. Комбинированная архитектура исследованного никелевого покрытия включает два тонких слоя Mo и Cr. Подслой Mo толщиной около 1,5 мкм расположен на поверхности медной трубки (подложки). Его функция — в предотвращении взаимной диффузии Ni и Cu на границе «покрытие-подложка» при длительной эксплуатации парогенератора, поскольку растворение меди снижает термостойкость никеля и нарушает работоспособность покрытия. Наружный слой хрома толщиной 2–3 мкм выполняет роль индикатора степени окисления покрытия. Первым признаком избыточной окисленности покрытия является появление ярко зеленого оттенка на поверхности покрытия, что связано с образованием оксида хрома Cr_2O_3 при температурах ≥800 °С. Индикатор перегрева — слой хрома — легко обновляем и способствует лонгированию жизненного цикла парогенератора.

Список литературы

1. Knauschner A. *Oberflächenveredeln und Plattieren von Metallen*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag Grundstoffindustrie; 1982. 416 p.

2. Stock J.T., Orna M.V. (eds.). *Electrochemistry, Past and Present*. Washington, DC: American Chemical Society; 1989. 606 p.

3. Гамбург Ю.Д. *Гальванические покрытия*. Москва: Техносфера; 2006. 216 с. URL: https://www.elec.ru/files/2019/09/23/Galvanicheskie_pokrytia_Spravochnik_po_primeneniyu.PDF (дата обращения: 10.02.2023).

4. Андреев Ю.Я. *Электрохимия металлов и сплавов*. Москва: МИСиС; 2011. 256 с.

5. Ujjal Kumat Sur (ed.). *Recent Trend in Electrochemical Science and Technology*. London: IntechOpen; 2012. 318 p. https://doi.org/10.5772/1891

6. Djokic S.S. (ed.). *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York, NY: Springer; 2014. P. 1–84.

7. Song Liu, Yaping Wei, Shiqiang Chen, et al. Development and Application of an Ultrahigh-Temperature Steam Generator. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020;2020:4243170. https://doi.org/10.1155/2020/4243170

8. Weitzel P.S., Tanzosh J.M., Boring B., et al. *Advanced Ultra-Supercritical Power Plant (700 to 760 °C) Design for Indian Coal*. In: Proc. POWER-GEN Asia Conference and Exhibition. Bangkok, 2012. P. 281–291.

9. Wang Chongbin, Xu Xueyuan, Zhu Yufeng, et al. Research on the Heating Surface Material Properties for 700 °C USC Boiler. In book: *Energy Materials*. Cham: Springer; 2014. P. 151–159. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-48765-6_16 (accessed: 10.02.2023).

10. Booras G.S., Powers J.M., Riley C., et al. *Engineering and Economic Analysis of an Advanced Ultra-Supercritical Pulverized Coal Power Plant with and without Post-Combustion Carbon Capture*. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute; 2015. 111 p.

11. Шипилов В.М. и др. *Электрический пароперегреватель.* Патент РФ, № 2736270. 2020. 11 с.

12. *Тепловизор Fluke Ti401 PRO.* URL: https://fluke-russia.ru/catalog/teplovizor-fluke-ti401-pro (дата обращения 02.02.2023).

13. Sims Ch.N., et al. (eds.). *Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*. New York, NY: John Wiley & Sons; 1987. 640 p.

14. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press; 2006. 372 p. https://doi.org/10.1017/CBO9780511541285

15. Toshio Narita, et al. Advanced Coatings on High Temperature Applications. *Materials Science Forum*. 2006;522–523:1–14. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.522-523.1

16. Yuebo Zhou, Peng X., Wang F. Oxidation of a Novel Electrodeposited Ni–Al Nanocomposite Film at 1050 °C. *Scripta Materialia*. 2004;50(12):1429–1433. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.03.014

17. Karimzadeh A., Aliofkhazraei M., Walsh F.C. A Review of Electrodeposited Ni–Co Alloy and Composite Coatings: Microstructure, Properties and Applications. *Surface Coatings Technology*. 2019;372:463–498. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.079

18. Morteza Alizadeh, Abbas Cheshmpish. Electrodeposition of Ni–Mo/Al2O3 Nano-Composite Coatings at Various Deposition Current Densities. *Applied Surface Science*. 2019;466:433–440. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.073

19. Рябухин А.Г., Новоселова Е.Г., Самарин И.И. Окисление никеля на воздухе с образованием тонких пленок. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Металлургия*. 2005;10:34–40.

20. *Фазовые диаграммы двойных систем*. URL: https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php (дата обращения: 10.02.2023).

21. Bhadeshia H.K.D.H. *Kirkendall Effect*. University of Cambridge. URL: http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/kirkendall.html (accessed: 10.02.2023).

22. Hideo Nakajima. The Discovery and Acceptance of the Kirkendall Effect. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM).* 1997;49(6):15–19. https://doi.org/10.1007%2Fbf02914706

23. Yao Zhi Hu, Rahul Sharangpani, Sing-Pin Tay. Kinetic Investigation of Copper Film Oxidation by Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. *Journal of Vacuum Science & Technology A.* 2000;18(5):2527–2532. https://doi.org/10.1116/1.1287156

24. Avetisyan A.G., Chatilyan H.A., Kharatyan S.L. Кинетические особенности начальных стадий высокотемпературного окисления меди. *Chemical Journal of Armenia*. 2013;66(3):407–415. URL: https://www.researchgate.net/publication/271459151 (accessed: 10.02.2023).

25. Haugsrud R. On the High-Temperature Oxidation of Nickel. *Corrosion Science*. 2003;45(1):211–235. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00085-9

26. Mrowec S., Grzesik Z. Oxidation of Nickel and Transport Properties of Nickel Oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2004;65(10):1651–1657. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.03.011

27. Avetisyan A.G., Chatilyan H.A., Kharatyan S.L. Кинетические особенности начальных стадий высокотемпературного окисления никеля. *Chemical Journal of Armenia*. 2014;67(1):27–35. URL: https://www.researchgate.net/publication/271458661 (accessed: 10.02.2023).

28. Karmhag R., Tesfamichael T., Wäckelgard E., et al. Oxidation Kinetics of Nickel Particles: Comparison Between Free Particles and Particles in an Oxide Matrix. *Solar Energy*. 2000;68(4):329–333. https://doi.org/10.1016/S0038-092X(00)00025-6

29. Lei Zhou, Ashish Rai, Nicholas Piekiel, et al. Ion-Mobility Spectrometry of Nickel Nanoparticle Oxidation Kinetics: Application to Energetic Materials. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(42):16209–16218. https://doi.org/10.1021/jp711235a

References

1. Knauschner A. *Oberflächenveredeln und Plattieren von Metallen*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag Grundstoffindustrie; 1982. 416 p.

2. Stock JT, Orna MV (eds.). *Electrochemistry, Past and Present*. Washington, DC: American Chemical Society; 1989. 606 p.

3. Gamburg YuD. *Gal'vanicheskie pokrytiya*. Moscow: Tekhnosfera; 2006. 216 p. (In Russ.) https://www.elec.ru/files/2019/09/23/Galvanicheskie_pokrytia_Spravochnik_po_primeneniyu.PDF (accessed: 10.02.2023).

4. Andreev YuYa. *Ehlektrokhimiya metallov i splavov*. Moscow: MISiS; 2011. 256 p. (In Russ.)

5. Ujjal Kumat Sur (ed.). *Recent Trend in Electrochemical Science and Technology*. London: IntechOpen; 2012. 318 p. https://doi.org/10.5772/1891

6. Djokic SS (ed.). *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York, NY: Springer; 2014. P. 1–84.

7. Song Liu, Yaping Wei, Shiqiang Chen, et al. Development and Application of an Ultrahigh-Temperature Steam Generator. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020;2020:4243170. https://doi.org/10.1155/2020/4243170

8. Weitzel PS, Tanzosh JM, Boring B, et al. *Advanced Ultra-Supercritical Power Plant (700 to 760 ℃) Design for Indian Coal*. In: Proc. POWER-GEN Asia Conference and Exhibition. Bangkok, 2012. P. 281–291.

9. Wang Chongbin, Xu Xueyuan, Zhu Yufeng, et al. Research on the Heating Surface Material Properties for 700 °C USC Boiler. In book: *Energy Materials*. Cham: Springer; 2014. P. 151–159. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-48765-6_16 (accessed: 10.02.2023).

10. Booras GS, Powers JM, Riley C, et al. *Engineering and Economic Analysis of an Advanced Ultra-Supercritical Pulverized Coal Power Plant with and without Post-Combustion Carbon Capture*. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute; 2015. 111 p.

11. Shipilov VM, et al. *Ehlektricheskii paroperegrevatel'*. RF Patent, No. 2736270. 2020. 11 p. (In Russ.)

12. *Teplovizor Fluke Ti401 PRO*. URL: https://fluke-russia.ru/catalog/teplovizor-fluke-ti401-pro (In Russ.) (accessed: 02.02.2023).

13. Sims ChN, et al. (eds.). *Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*. New York, NY: John Wiley & Sons; 1987. 640 p.

14. Reed RC. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press; 2006. 372 p. https://doi.org/10.1017/CBO9780511541285

15. Toshio Narita, et al. Advanced Coatings on High Temperature Applications. *Materials Science Forum*. 2006;522–523:1–14. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.522-523.1

16. Yuebo Zhou, Peng X, Wang F. Oxidation of a Novel Electrodeposited Ni–Al Nanocomposite Film at 1050 °C. *Scripta Materialia*. 2004;50(12):1429–1433. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.03.014

17. Karimzadeh A, Aliofkhazraei M, Walsh FC. A Review of Electrodeposited Ni–Co Alloy and Composite Coatings: Microstructure, Properties and Applications. *Surface Coatings Technology*. 2019;372:463–498. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.079

18. Morteza Alizadeh, Abbas Cheshmpish. Electrodeposition of Ni–Mo/Al2O3 Nano-Composite Coatings at Various Deposition Current Densities. *Applied Surface Science*. 2019;466:433–440. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.073

19. Ryabukhin AG, Novoselova EG, Samarin II. Okislenie nikelya na vozdukhe s obrazovaniem tonkikh plenok. *Bulletin of the South Ural State University. Series "Metallurgy".* 2005;10:34–40. (In Russ.)

20. *Fazovye diagrammy dvoinykh system*. URL: https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php (In Russ.) (accessed: 10.02.2023).

21. Bhadeshia HKDH. *Kirkendall Effect*. University of Cambridge. URL: http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/kirkendall.html (accessed: 10.02.2023).

22. Hideo Nakajima. The Discovery and Acceptance of the Kirkendall Effect. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM).* 1997;49(6):15–19. https://doi.org/10.1007%2Fbf02914706

23. Yao Zhi Hu, Rahul Sharangpani, Sing-Pin Tay. Kinetic Investigation of Copper Film Oxidation by Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2000;18(5):2527–2532. https://doi.org/10.1116/1.1287156

24. Avetisyan AG, Chatilyan HA, Kharatyan SL. Kineticheskie osobennosti nachal'nykh stadii vysokotemperaturnogo okisleniya medi. *Chemical Journal of Armenia*. 2013;66(3):407–415. URL: https://www.researchgate.net/publication/271459151 (In Russ.) (accessed: 10.02.2023).

25. Haugsrud R. On the High-Temperature Oxidation of Nickel. *Corrosion Science*. 2003;45(1):211–235. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00085-9

26. Mrowec S, Grzesik Z. Oxidation of Nickel and Transport Properties of Nickel Oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2004;65(10):1651–1657. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.03.011

27. Avetisyan A, Chatilyan NA, Kharatyan SL. Kineticheskie osobennosti nachal'nykh stadii vysokotemperaturnogo okisleniya nikelya. *Chemical Journal of Armenia*. 2014;67(1):27–35. URL: https://www.researchgate.net/publication/271458661 (accessed: 10.02.2023).

28. Karmhag R, Tesfamichael T, Wäckelgard E, et al. Oxidation Kinetics of Nickel Particles: Comparison Between Free Particles and Particles in an Oxide Matrix. *Solar Energy*. 2000;68(4):329–333. https://doi.org/10.1016/S0038-092X(00)00025-6

29. Lei Zhou, Ashish Rai, Nicholas Piekiel, et al. Ion-Mobility Spectrometry of Nickel Nanoparticle Oxidation Kinetics: Application to Energetic Materials. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(42):16209–16218. https://doi.org/10.1021/jp711235a

Поступила в редакцию 13.03.2023
Поступила после рецензирования 29.03.2023
Принята к публикации 05.04.2023

Об авторах:

Валерий Николаевич Варавка, доктор технических наук, профессор кафедры материаловедения и технологии металлов, директор НОЦ «Материалы» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1) ResearcherID, ScopusID, ORCID, AuthorID, varavkavn@gmail.com

Олег Вячеславович Кудряков, доктор технических наук, профессор кафедры материаловедения и технологии металлов Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1) ResearcherID, ScopusID, ORCID, AuthorID, kudryakov@mail.ru

Вячеслав Игоревич Грищенко, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой гидравлики, гидропневмоавтоматики и тепловых процессов, руководитель ИТЦ «Спектр», Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1) ResearcherID, ScopusID, ORCID, AuthorID, vig84@yandex.ru

Заявленный вклад соавторов:

В.Н. Варавка — научное руководство, формирование основной концепции, цели и задачи исследования, обсуждение результатов, подготовка текста, формирование выводов.

О.В. Кудряков — планирование и организация экспериментов, проведение металлофизических исследований, анализ полученных результатов, корректировка выводов.

В.И. Грищенко — подготовка экспериментальной базы, образцов и оборудования, техническое руководство процессом экспериментальных исследований, выполнение расчетов, обсуждение результатов.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Received 13.03.2023
Revised 29.03.2023
Accepted 05.04.2023

About the Authors:

Valeriy N. Varavka, Dr.Sci. (Eng.), Professor of the Materials Science and Technology of Metals Department, Head of “Materials” Research and Educational Center, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF) ResearcherID, ScopusID, ORCID, AuthorID, varavkavn@gmail.com

Oleg V. Kudryakov, Dr.Sci. (Eng.), Professor of the Materials Science and Technology of Metals Department, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF) ResearcherID, ScopusID, ORCID, AuthorID, kudryakov@mail.ru

Vyacheslav I. Grishchenko, Head of the Hydraulics, Hydropneumoautomatics and Heat Management Department, Head of “Spektr” Technical Engineer Center, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), Cand.Sci. (Eng.), associate professor, ResearcherID, ScopusID, ORCID, AuthorID, vig84@yandex.ru

Claimed contributorship:

VN Varavka: academic advising; basic concept formulation; research objectives and tasks; discussion of the results; text preparation; formulation of conclusions.

OV Kudryakov: planning and organization of experiments; conducting metal-physical studies; analysis of the results obtained; correction of the conclusions.

VI Grishchenko: preparation of the experimental base, samples and equipment; technical management of the experimental research process; computational analysis; discussion of the results.

Conflict of interest statement: the authors do not have any conflict of interest.

All authors have read and approved the final manuscript.